

La présente invention concerne un composé métallique fixé sur un support solide, un procédé de préparation et des utilisations du composé notamment comme catalyseur de réaction de métathèse de composés hydrocarbonés.

La demande de brevet internationale WO 98/02244 décrit un procédé de métathèse d'alcanes dans lequel on fait réagir un ou plusieurs alcanes sur un composé solide comprenant un hydrure métallique greffé sur un support solide. La préparation du composé solide comprend d'abord un greffage d'un composé organométallique sur un support solide de façon à former un composé organométallique greffé, puis un traitement par hydrogénolyse dudit composé à l'aide d'hydrogène ou d'un autre agent réducteur de façon à former un hydrure métallique greffé sur le support. L'hydrure métallique ainsi préparé est utilisé comme catalyseur dans des réactions de métathèse d'alcanes. Le métal de l'hydrure métallique peut être choisi parmi les métaux de transition des Groupes 5 à 6 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, et le support peut être choisi parmi de nombreux oxydes solides. Typiquement, les exemples de la demande de brevet internationale décrivent la préparation d'un hydrure de tantale greffé sur de la silice et l'utilisation de cet hydrure dans des réactions de métathèse de l'éthane, du propane, du butane ou de l'isobutane. Les exemples décrivent également la préparation d'un hydrure de tungstène greffé sur de la silice et l'utilisation de cet hydrure dans une réaction de métathèse du propane. Ces hydrures de tantale ou de tungstène greffés sur de la silice sont actifs dans les réactions de métathèse d'alcanes. Cependant, il est apparu comme un objectif important de trouver des catalyseurs de réaction de métathèse d'hydrocarbures ayant une activité encore plus élevée dans ce domaine.

On a trouvé d'une façon surprenante que parmi toutes les combinaisons possibles entre d'une part les métaux de transition des Groupes 5 et 6 et d'autre part les supports à base d'oxydes solides, rien ne laissait prévoir que les choix spécifiques portant sur le tungstène comme métal de transition et sur l'oxyde d'aluminium comme support solide pouvaient conduire à un hydrure métallique greffé sur un support solide capable d'améliorer considérablement la catalyse des réactions de métathèse d'hydrocarbures. Cette amélioration concerne à la fois un accroissement considérable de

l'activité catalytique et une augmentation de la sélectivité en hydrocarbures normaux formés en comparaison avec les hydrocarbures de forme « iso » dans les réactions de métathèse d'hydrocarbures.

La présente invention concerne tout d'abord un composé métallique supporté comprenant un support à base d'oxyde d'aluminium sur lequel est greffé un
5 hydrure de tungstène. Par hydrure de tungstène greffé sur un support à base d'oxyde d'aluminium, on entend généralement un atome de tungstène lié à au moins un atome d'hydrogène et, notamment par au moins une liaison simple, audit support.

Le Tableau de la Classification Périodique des Eléments cité précédemment
10 et ultérieurement est celui présenté par l'IUPAC en 1991 dans lequel les groupes sont numérotés de 1 à 18 et que l'on trouve par exemple dans « CRC Handbook of Chemistry and Physics », 76th Edition (1995-1996), de David R. Lide, publié par CRC Press, Inc. (USA).

Le composé selon l'invention comprend essentiellement un hydrure de
15 tungstène greffé sur un support à base d'oxyde d'aluminium. Dans ce composé, le support peut être tout support à base d'oxyde d'aluminium, et plus particulièrement tout support où l'oxyde d'aluminium est accessible notamment en surface dudit support. Ainsi le support peut être choisi parmi les supports relativement homogènes en composition à base d'oxyde d'aluminium, ayant notamment une composition à base
20 d'oxyde d'aluminium relativement homogène à travers toute la masse du support, c'est-à-dire depuis le cœur jusqu'à la surface du support, et également parmi les supports hétérogènes à base d'oxyde d'aluminium comprenant de l'oxyde d'aluminium essentiellement en surface des supports. Dans le cas d'un support hétérogène, le support peut comprendre de l'oxyde d'aluminium déposé, supporté ou greffé sur un solide
25 minéral qui peut être lui-même un support solide inorganique, notamment choisi parmi les métaux, les oxydes ou sulfures et les sels, par exemple parmi la silice et les oxydes métalliques.

Le support peut avoir une surface spécifique (B.E.T) choisie dans une gamme allant de 0,1 à 1000 m²/g, de préférence de 0,5 à 800 m²/g. La surface spécifique
30 (B.E.T.) est mesurée selon la norme ISO 9277 (1995).

Le support peut en particulier comprendre de l'oxyde d'aluminium, des oxydes mixtes d'aluminium ou des oxydes d'aluminium modifiés, notamment par un ou plusieurs éléments des Groupes 15 à 17 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments .

5 Par oxyde d'aluminium (encore appelé alumine simple), on entend généralement un oxyde d'aluminium substantiellement exempt de tout autre oxyde (ou contenant moins de 2 % en poids d'un ou plusieurs autres oxydes, présents sous forme d'impuretés). S'il contient plus de 2 % en poids d'un ou plusieurs autres oxydes, alors il est généralement convenu de considérer l'oxyde comme un oxyde mixte d'aluminium,
10 c'est-à-dire un oxyde d'aluminium combiné avec au moins un autre oxyde.

Le support peut de préférence comprendre de l'oxyde d'aluminium choisi parmi les aluminés poreuses, les aluminés non-poreuses et les aluminés mésoporeuses.

Les aluminés poreuses sont souvent appelées « aluminés activés » ou encore « aluminés de transition ». Elles correspondent généralement à différents oxydes
15 d'aluminium, Al_2O_3 , partiellement hydroxylés. Il s'agit de supports poreux obtenus généralement par un traitement dit d'« activation » comprenant notamment un traitement thermique (ou de déshydratation) d'un précurseur choisis parmi les hydroxydes d'aluminium, tels que les tri-hydroxydes d'aluminium, les hydroxydes de l'oxyde d'aluminium ou les hydroxydes gélamineux d'aluminium. Le traitement
20 d'activation permet d'éliminer l'eau contenue dans le précurseur, mais aussi en partie les groupes hydroxyle, laissant ainsi subsister quelques groupes hydroxyle résiduels et une structure poreuse spécifique. La surface des aluminés poreuses comprend généralement un mélange complexe d'atomes d'aluminium et d'oxygène et d'ions hydroxyle qui se combinent selon des formes cristallines spécifiques et qui notamment
25 produisent à la fois des sites acides et basiques. On peut ainsi choisir comme support solide une alumine poreuse parmi l'alumine- γ (alumine-gamma), l'alumine- η (alumine-éta), l'alumine- δ (alumine-delta), l'alumine- θ (alumine-théta), l'alumine- κ (alumine-kappa), l'alumine- ρ (alumine-ro) et l'alumine- χ (alumine-ksi ou -chi), et de préférence parmi l'alumine- γ et l'alumine- η . Ces différentes formes cristallines dépendent
30 essentiellement du choix du précurseur et des conditions du traitement d'activation, en particulier la température et la pression. Le traitement d'activation peut être réalisé par

exemple sous un courant d'air ou un courant d'un autre gaz, notamment un gaz inerte, à une température pouvant être choisie dans une gamme allant de 100 à 1000°C, de préférence de 200 à 1000°C.

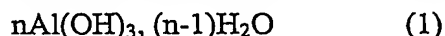
On peut également utiliser des alumines poreuses ou encore semi-poreuses, préparées par un traitement d'activation comme précédemment décrit, notamment à une température allant de 600 à 1000°C. Ces alumines poreuses ou semi-poreuses peuvent comprendre des mélanges d'alumines poreuses sous l'une au moins des formes cristallines précédemment décrites, telles que l'alumine- γ , l'alumine- η , l'alumine- δ , l'alumine- θ , l'alumine- κ , l'alumine- ρ ou l'alumine- χ , avec une alumine non-poreuse, en particulier l'alumine- α , notamment en une proportion de 20 à 80 % en poids.

Les alumines poreuses sont généralement des produits de décomposition thermique des tri-hydroxydes d'aluminium, des hydroxydes de l'oxyde d'aluminium (ou hydrates de l'oxyde d'aluminium) et des hydroxydes gélatineux d'aluminium (ou gels d'alumine).

Les tri-hydroxydes d'aluminium de formule générale $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ peuvent exister sous différentes formes cristallines, telles que la gibbsite ou l'hydrargillite ($\text{Al}(\text{OH})_3 - \alpha$), la bayérite ($\text{Al}(\text{OH})_3 - \beta$), ou la nordstrandite. Les tri-hydroxydes d'aluminium peuvent être obtenus par précipitation à partir de sels d'aluminium dans des solutions généralement alcalines.

Les hydroxydes de l'oxyde d'aluminium de formule générale $\text{AlO}(\text{OH}) = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ peuvent également exister sous différentes formes cristallines, telles que le diaspre ($\text{AlO}(\text{OH}) - \beta$) ou la boehmite (ou $\text{AlO}(\text{OH}) - \alpha$). Le diaspre peut se trouver dans certains types d'argile et de bauxite, et peut être synthétisé par un traitement thermique de la gibbsite à environ 150°C, ou par un traitement hydrothermique de la boehmite à 380°C sous une pression de 50MPa. La boehmite peut être facilement obtenue en chauffant le précipité gélatineux formé en traitant à froid des solutions de sels d'aluminium avec de l'ammoniac. Les hydroxydes de l'oxyde d'aluminium peuvent être aussi obtenus par hydrolyse d'alcoolates d'aluminium.

Les hydroxydes gélatineux d'aluminium (ou gels d'alumine) sont généralement des polyhydroxydes d'aluminium, notamment de formule générale :



dans laquelle n est un nombre variant de 1 à 8. Les hydroxydes gélamineux d'aluminium peuvent être obtenus par l'un des procédés choisis parmi la décomposition thermique d'un sel d'aluminium, tel que le chlorure d'aluminium, l'électrolyse de sels d'aluminium, tels qu'un mélange de sulfate d'aluminium et de sulfate alcalin, l'hydrolyse d'alcoolates d'aluminium, tels que le méthylate d'aluminium, la précipitation à partir d'aluminates, tels que des aluminates alcalins ou alcalino-terreux, et la précipitation à partir de sels d'aluminium, par exemple par mise en contact de solutions aqueuses de $Al_2(SO_4)_3$ et d'ammoniac, ou de $NaAlO_2$ et d'un acide, ou de $NaAlO_2$ et de $Al_2(SO_4)_3$, les précipités ainsi obtenus pouvant subir ensuite un vieillissement et un séchage pour éliminer l'eau. Les hydroxydes gélamineux d'aluminium se présentent généralement sous la forme d'un gel d'alumine amorphe, notamment sous la forme d'une pseudoboehmite.

Les alumines poreuses peuvent avoir une surface spécifique (B.E.T.) choisie dans une gamme allant de 100 à 1000 m^2/g , de préférence de 300 à 1000 m^2/g , notamment de 300 à 800 m^2/g , en particulier de 300 à 600 m^2/g . Elles peuvent en outre présenter un volume spécifique de pore égal ou inférieur à 1 cm^3/g , de préférence égal ou inférieur à 0,9 cm^3/g , notamment égal ou inférieur à 0,6 cm^3/g .

Le support peut aussi comprendre des alumines non-poreuses, de préférence l'alumine- α (alumina-alpha), connue généralement sous le terme de d'« alumine calcinée » ou d'« alumine de flamme ». L'alumine- α existe à l'état naturel sous le terme de « corindon ». Elle peut être synthétisée généralement par un traitement thermique ou une calcination d'un précurseur choisi notamment parmi les sels de l'aluminium, les hydroxydes de l'oxyde d'aluminium, les tri-hydroxydes d'aluminium et les oxydes d'aluminium, tels que l'alumine- γ , à une température supérieure à 1000°C, de préférence supérieure à 1100°C. Elle peut contenir des impuretés telles que d'autres oxydes, par exemple Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO , SrO , BaO et Li_2O , en des proportions inférieures à 2 %, de préférence à 1 % en poids. Les alumines non-poreuses, telles que l'alumine- α , peuvent avoir une surface spécifique (B.E.T.) choisie dans une gamme allant de 0,1 à moins de 300 m^2/g , de préférence de 0,5 à 300 m^2/g , notamment de 0,5 à 250 m^2/g .

Le support peut également comprendre des alumines mésoporeuses, ayant notamment une surface spécifique (B.E.T.) choisie dans une gamme allant de 100 à 800 m²/g. Les alumines mésoporeuses ont généralement des pores d'une largeur allant de 2 nm à 0,05 µm.

5 Le support peut aussi comprendre des oxydes mixtes d'aluminium. Par oxydes mixtes d'aluminium, on entend généralement des oxydes d'aluminium combinés avec au moins un autre oxyde en une proportion pondérale de préférence de 2 à moins de 80 %, notamment de 2 à moins de 50 %, en particulier de 2 à moins de 40 % ou même de 2 à moins de 30 %. Le ou les autres oxydes peuvent être des oxydes des
10 éléments, M, choisis parmi les métaux des Groupes 1 à 13 et les éléments du Groupe 14, à l'exception du carbone, du Tableau de la Classification Périodique des Eléments. Plus particulièrement, ils peuvent être des oxydes des éléments M choisis parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition et les éléments des Groupes 13 et 14 dudit Tableau, à l'exception du carbone. Les métaux de transition
15 comprennent généralement les métaux des Groupes 3 à 11 dudit Tableau, en particulier les éléments 21 à 29, 39 à 47, 57 à 79 (incluant les lanthanides) et les actinides. Le ou les autres oxydes des éléments M sont de préférence choisis parmi les métaux de transition des Groupes 3 à 7, les lanthanides, les actinides et les éléments des Groupes 13 et 14 dudit Tableau, à l'exception du carbone. Plus particulièrement ils peuvent être
20 choisis parmi les oxydes de silicium, de bore, de gallium, de germanium, de titane, de zirconium, de cérium, de vanadium, de niobium, de tantale, de chrome, de molybdène et de tungstène.

On peut choisir les oxydes mixtes d'aluminium parmi les aluminates anhydres, les spinelles et les aluminosilicates. En particulier, on peut choisir les
25 aluminates anhydres parmi les aluminates alcalins anhydres, tels que l'aluminate de lithium anhydre (LiAlO₂) ou l'aluminate de sodium anhydre (Na₂O, Al₂O₃), et les aluminates alcalino-terreux anhydres, tels que l'aluminate tricalcique anhydre (3CaO, Al₂O₃) ou l'aluminate de béryllium anhydre (BeO, Al₂O₃). On peut choisir en particulier les spinelles parmi les oxydes d'aluminium combinés avec les oxydes des
30 métaux divalents, et en particulier parmi le spinelle de magnésium (MgAl₂O₄), le spinelle de calcium (CaAl₂O₄), le spinelle de zinc (ZnAl₂O₄), le spinelle de manganèse

(MnAl_2O_4), le spinelle de fer (FeAl_2O_4) et le spinelle de cobalt (CoAl_2O_4). On peut choisir en particulier les aluminosilicates parmi les argiles, le talc, les micas, le feldspath, les aluminosilicates micro-poreux, notamment les tamis moléculaires, et les zéolites.

5 Le support peut également comprendre des oxydes d'aluminium modifiés, notamment modifiés par un ou plusieurs éléments des Groupes 15 à 17, de préférence des Groupes 16 à 17 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, par exemple le phosphore, le soufre, le fluor ou le chlore. Le support peut notamment comprendre les super-acides d'alumine ou les oxydes d'aluminium sulfatés, sulfurés,
10 chlorés ou fluorés.

Le support peut être un support homogène en composition notamment à travers toute la masse du support. Il peut être aussi un support hétérogène à base d'oxyde d'aluminium, support dans lequel l'oxyde d'aluminium, les oxydes mixtes d'aluminium ou les oxydes d'aluminium modifiés, tels que décrits précédemment, sont
15 essentiellement disposés en surface du support, et le cœur du support est essentiellement constitué par un solide minéral choisi notamment parmi les métaux, les oxydes ou sulfures, et les sels, tels que la silice ou les oxydes métalliques. Le support hétérogène peut être préparé par dispersion, par précipitation et/ou par greffage sur le solide minéral d'un des précurseurs des composés à base d'oxyde d'aluminium cités précédemment.

20 Les précurseurs peuvent être notamment choisis parmi les hydroxydes d'aluminium, en particulier parmi les tri-hydroxydes d'aluminium, les hydroxydes de l'oxyde d'aluminium et les hydroxydes gélamineux d'aluminium. On préfère les hydroxydes gélamineux d'aluminium, tels que décrits précédemment, connus sous le terme de gels d'alumine ou d'alumines amorphes. La préparation d'un support hétérogène peut être
25 réalisée notamment en mettant en œuvre un tel précurseur par voie d'un sol-gel ou à l'aide d'un composé organométallique qui facilite en particulier le greffage sur le solide minéral.

Le composé selon l'invention se présente généralement sous forme de particules qui peuvent avoir toute forme et toute taille, notamment une taille moyenne
30 allant de 10 nm à 5 mm, de préférence de 20 nm à 4mm. Les particules du support peuvent se présenter telles quelles ou peuvent être mises en forme de façon à avoir une

forme spécifique, notamment une forme sphérique, sphéroïdale, hémisphérique, hémisphéroïdale, cylindrique ou cubique, ou une forme d'anneaux, de pastilles, de disques ou de granulés.

Le composé selon l'invention comprend essentiellement un hydrure de tungstène greffé le support à base d'oxyde d'aluminium. Le degré d'oxydation du tungstène dans le composé métallique supporté peut avoir une valeur choisie dans une gamme allant de 2 à 6, de préférence de 4 à 6. L'atome de tungstène est lié notamment au support solide, notamment par au moins une liaison simple. Il peut être en outre lié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des liaisons simples ($W-H$) et éventuellement à un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, R, notamment par des liaisons carbone-tungstène simples ou multiples. Le nombre d'atomes d'hydrogène liés à un atome de tungstène dépend du degré d'oxydation du tungstène, du nombre de liaisons simples liant ledit atome de tungstène au support et éventuellement du nombre de liaisons simples ou multiples liant ledit atome de tungstène au radical hydrocarboné, R. Ainsi, le nombre d'atomes d'hydrogène liés à un atome de tungstène peut être au moins égal à 1 et au plus égal à 5, et peut aller de préférence de 1 à 4, de préférence de 1 à 3. Par greffage de l'hydrure de tungstène au support solide à base d'oxyde d'aluminium, on entend généralement que l'atome de tungstène est lié par au moins une liaison simple audit support, et plus particulièrement par au moins une liaison simple ($W-OAl$) à au moins un atome d'oxygène de l'oxyde d'aluminium. Le nombre de liaisons simples liant l'atome de tungstène au support, notamment par une liaison simple ($W-OAl$), dépend du degré d'oxydation du tungstène et du nombre des autres liaisons liant l'atome de tungstène, et est généralement égal à 1, 2 ou 3.

L'atome de tungstène du composé selon l'invention peut être éventuellement lié à un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, R, par une ou plusieurs liaisons carbone-tungstène simples, doubles ou triples. Le ou les radicaux hydrocarbonés, R, peuvent être des radicaux hydrocarbonés, identiques ou différents, saturés ou insaturés, en particulier comprenant de 1 à 20, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, et comprenant éventuellement du silicium, notamment dans un groupement organo-silane. Ils peuvent être choisis notamment parmi les radicaux alkyle, notamment linéaires ou ramifiés, aliphatiques ou alicycliques, par exemple les radicaux alkyle,

alkylidène ou alkylidyne, notamment de C_1 à C_{10} , parmi les radicaux aryle, notamment de C_6 à C_{12} , et parmi les radicaux aralkyle, aralkylidène ou aralkylidyne, notamment de C_7 à C_{14} .

L'atome de tungstène de l'hydrure de tungstène greffé peut être lié au radical hydrocarboné, R, par une ou plusieurs liaisons carbone-tungstène simples, doubles ou triples. Il peut s'agir d'une liaison carbone-tungstène simple, notamment de type σ : dans ce cas, le radical hydrocarboné, R, peut être un radical alkyle, notamment linéaire ou ramifié, ou un radical aryle, par exemple le radical phényle, ou un radical aralkyle, par exemple le radical benzyle ou le radical de formule ($C_6H_5-CH_2-CH_2-$).
Par radical alkyle, on entend généralement un radical monovalent aliphatique provenant de l'enlèvement d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone de la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, ou même d'un organo-silane, par exemple un radical méthyle (CH_3-), éthyle (C_2H_5-), propyle ($C_2H_5-CH_2-$), néopentyle ($((CH_3)_3C-CH_2-$), allyle ($CH_2=CH-CH_2-$), alkynyle ($R-C\equiv C-$), notamment éthyne ($CH\equiv C-$), ou néosilyle ($((CH_3)_3Si-CH_2-$). Le radical alkyle peut être par exemple de formule ($R'-CH_2-$) où R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié.

Il peut aussi s'agir d'une liaison carbone-tungstène double, notamment de type π : dans ce cas, le radical hydrocarboné, R, peut être un radical alkylidène, notamment linéaire ou ramifié, ou un radical aralkylidène. Par radical alkylidène, on entend généralement un radical bivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène sur un même atome de carbone de la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, ou même d'un organo-silane, par exemple un radical méthylidène ($CH_2=$), éthylidène ($CH_3-CH=$), propylidène ($C_2H_5-CH=$), néopentylidène ($((CH_3)_3C-CH=$), ou allylidène ($CH_2=CH-CH=$). Le radical alkylidène peut être par exemple de formule ($R'-CH=$) où R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié. Par radical aralkylidène, on entend généralement un radical bivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène sur un même carbone d'un radical alkyle, alcényle ou alcynyle branché sur un groupement aromatique.

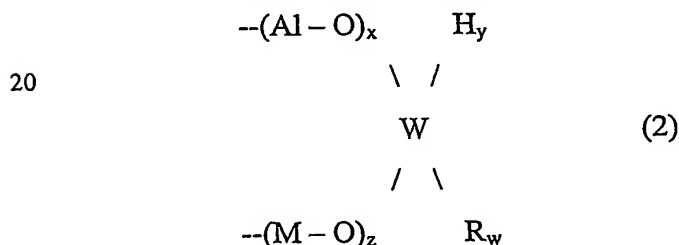
Il peut également s'agir d'une liaison carbone-tungstène triple : dans ce cas, le radical hydrocarboné, R, peut être un radical alkylidyne, notamment linéaire ou

ramifié, ou un radical aralkylidyne. Par radical alkylidyne, on entend généralement un radical trivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de trois atomes d'hydrogène sur un même atome de carbone de la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, ou même d'un organo-silane, par exemple un radical éthylidyne ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv$), propylidyne ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv$), néopentylidyne ($(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv$), ou allylidyne ($\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv$). Le radical alkylidyne peut être par exemple de formule ($\text{R}'\text{-C}\equiv$) où R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié. Par radical aralkylidyne, on entend généralement un radical trivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de trois atomes d'hydrogène sur un même carbone d'un radical alkyle, alcényle ou alcynyle branché sur un groupement aromatique.

Plus particulièrement, le radical hydrocarboné, R , peut être choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, néopentyle, allyle, néopentylidène, allylidène, néopentylidyne et néosilyle.

L'atome de tungstène du composé selon l'invention peut être complexé par un ou plusieurs ligands hydrocarbonés, en particulier des ligands aromatiques ou carbonyle.

On peut représenter schématiquement l'hydrure de tungstène greffé sur le support à base d'oxyde d'aluminium par la formule suivante :



dans laquelle W , Al , O et H représentent respectivement des atomes de tungstène, d'aluminium, d'oxygène et d'hydrogène, M représente un atome d'un ou plusieurs éléments d'un autre oxyde, tels que définis précédemment, R représente un radical hydrocarboné, tel que défini précédemment, et x , y , w et z sont des nombres entiers dont la somme ($w + x + y + z$) = 2 à 6, et avec $x = 1$ à 3, $y = 1$ à 5, $w = 0$ à 4 et $z = 0$ à 2. Dans la formule (2), les liaisons --(Al - O) et --(M - O) représentent une ou plusieurs liaisons simples ou multiples reliant respectivement l'atome d'aluminium et l'atome M

à l'un des constituants atomiques du support à base d'oxyde d'aluminium, notamment à l'un des atomes d'oxygène de ce support.

Le composé selon l'invention présente généralement en spectroscopie infra-rouge une ou plusieurs bandes d'absorption spécifiques de la liaison (W-H), bandes dont la fréquence peut varier selon la sphère de coordination du tungstène et dépendre notamment du nombre de liaisons du tungstène avec le support, avec les radicaux hydrocarbonés R et avec d'autres atomes d'hydrogène. Ainsi on a par exemple trouvé au moins deux bandes d'absorption à 1903 et 1804 cm^{-1} , bandes spécifiques en particulier de la liaison (W-H) considérée notamment dans l'environnement des liaisons (W-OAl) liant le même atome de tungstène à un atome d'oxygène lié lui-même à un atome d'aluminium d'une alumine- α . A titre de comparaison, l'hydru de tungstène greffé dans les mêmes conditions sur un support de silice présente généralement en spectroscopie infra-rouge une au moins des deux bandes d'absorption à 1940 et 1960 cm^{-1} , bandes qui sont différentes des précédentes et qui sont en particulier spécifiques de la liaison (W-H) considérée notamment dans l'environnement des liaisons (W-OSi) liant le même atome de tungstène à un atome d'oxygène lié lui-même à un atome de silicium du support de silice.

Une autre façon pouvant caractériser la présence d'une liaison (W - H) dans le composé selon l'invention vient d'une mesure par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (^1H -RMN solide) sous 500 MHz où la valeur du déplacement chimique de l'hydru de tungstène ($\delta_{\text{W-H}}$) est égale à 10,6 ppm (parties par million).

Le composé selon l'invention peut en outre comprendre un hydru de d'aluminium, notamment en surface du support et en particulier au voisinage de l'hydru de tungstène greffé. On pense qu'un hydru de d'aluminium peut se former par ouverture d'un pont aluminosane (de formule Al-O-Al) présent notamment en surface du support et par réaction entre un atome d'hydrogène d'un hydru de tungstène greffé et le pont aluminosane ainsi ouvert. Un test simple de caractérisation de l'hydru de d'aluminium présent dans le composé de l'invention à côté d'un hydru de tungstène comprend une réaction de deutériation dudit composé. Le test peut être réalisé par mise en contact du composé selon l'invention avec une atmosphère de deutérium sous une pression absolue de 66,7 kPa, à une température choisie entre 25 et 80°C, de préférence

égale à 60°C, pendant une durée de 15 minutes. Une réaction sélective de deutériation est ainsi réalisée dans ces conditions : elle permet de substituer les atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium dans les liaisons (W-H) et former ainsi de nouvelles liaisons (W – D) qui en spectroscopie infra-rouge présentent deux bandes d'absorption à 1293 et 1393 cm^{-1} , tout en laissant inchangés les atomes d'hydrogène dans les liaisons (Al-H) que l'on peut alors caractériser en spectroscopie infra-rouge par une bande d'absorption à 1914 cm^{-1} .

La présente invention concerne également un procédé de préparation du composé métallique supporté. Le composé selon l'invention qui se présente essentiellement sous la forme d'un hydrure de tungstène greffé sur un support à base d'oxyde d'aluminium, peut être préparé par un procédé comprenant les étapes suivantes :

(1) une étape de dispersion et de greffage d'un précurseur organométallique de tungstène (Pr) sur un support à base d'oxyde d'aluminium, précurseur dans lequel le tungstène est notamment lié ou complexé à au moins un ligand hydrocarboné, de façon à former un composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé sur ledit support, puis

(2) une étape d'hydrogénolyse du composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé, résultant de l'étape précédente, de façon à former un hydrure de tungstène greffé sur ledit support.

Le précurseur organométallique de tungstène, Pr, comporte de préférence un atome de tungstène lié ou complexé à un ou plusieurs ligands hydrocarbonés. L'atome de tungstène peut être notamment lié à un carbone du ligand hydrocarboné par des liaisons (carbone-tungstène) simples, doubles ou triples. Les ligands hydrocarbonés peuvent être des radicaux hydrocarbonés, identiques ou différents, saturés ou insaturés, notamment aliphatiques ou alicycliques, de préférence de C_1 à C_{20} , en particulier de C_1 à C_{10} , et peuvent être choisis notamment parmi les radicaux hydrocarbonés, R, décrits précédemment. Le nombre de ligands hydrocarbonés liés à l'atome de tungstène dépend du degré d'oxydation du tungstène dans le précurseur Pr et peut être au plus égal au degré d'oxydation du tungstène dans le précurseur Pr, en particulier être supérieur à 0 et

au plus égal au degré d'oxydation maximal du tungstène et de préférence avoir toute valeur allant de 2 à 6, notamment de 4 à 6.

Le précurseur Pr peut comporter un atome de tungstène notamment complexé à un ou plusieurs ligands hydrocarbonés, le degré d'oxydation du tungstène étant, dans ce cas, égal à zéro. Le ligand hydrocarboné peut être choisi parmi les ligands aromatiques ou les ligands carbonyle. Ainsi, le précurseur Pr peut être choisi parmi le tungstène bis-arène et le tungstène hexacarbonyle.

Préalablement à la première étape de dispersion et de greffage, le support à base d'oxyde d'aluminium peut être soumis à une étape préalable de calcination et/ou de déshydroxylation. La calcination du support peut être réalisée de façon à oxyder le carbone éventuellement présent dans le support et à l'éliminer sous forme de dioxyde de carbone. Elle peut être réalisée en soumettant le support à un traitement thermique oxydant, notamment sous un courant d'air sec, à une température inférieure à la température de frittage du support, par exemple à une température allant de 100 à 1000°C, de préférence de 200 à 800°C, pendant une durée suffisante permettant d'éliminer le dioxyde de carbone et pouvant aller de 0,1 à 48 heures, sous une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique.

Le support peut également être soumis à une autre étape préalable, dite de déshydroxylation. Cette étape peut être réalisée de façon à éliminer éventuellement l'eau résiduelle du support et une partie des groupes hydroxyle, à laisser subsister notamment en surface du support une quantité résiduelle des groupes hydroxyle et à former éventuellement des ponts aluminoxane (de formule Al-O-Al). La déshydroxylation peut être réalisée en soumettant le support à un traitement thermique sous un courant gazeux inerte, par exemple sous un courant d'azote, d'argon ou d'hélium, sous une pression de préférence inférieure à la pression atmosphérique, par exemple sous une pression absolue allant de 10^{-4} Pa à 10^2 kPa, de préférence de 10^{-2} Pa à 50 kPa, à une température inférieure à la température de frittage du support, par exemple à une température allant de 100 à 1000°C, de préférence de 200 à 800°C, et pendant une durée suffisante permettant de laisser une quantité résiduelle appropriée de groupes hydroxyle et/ou aluminoxane dans le support et pouvant aller de 0,1 à 48

heures. L'étape de déshydroxylation peut être avantageusement réalisée après l'étape de calcination.

L'étape de dispersion et de greffage peut être réalisée par sublimation, par imprégnation à l'aide d'un solvant, ou par mélange à sec. Dans le cas d'une étape par sublimation, le précurseur Pr qui se présente généralement à l'état solide dans les conditions normales, est chauffé notamment sous une pression inférieure à la pression atmosphérique et dans des conditions de température assurant sa sublimation et sa migration à l'état gazeux sur le support. La sublimation peut être réalisée à une température allant de -30 à 200°C, et notamment sous une pression absolue allant de 10⁻⁴ à 1 Pa. Le greffage du précurseur Pr sur le support peut être contrôlé par spectroscopie infra-rouge. L'excès de précurseur Pr qui ne s'est pas greffé sur le support, peut être éliminé par sublimation inverse.

L'étape de dispersion et de greffage peut aussi être réalisée par imprégnation à l'aide d'un solvant. Dans ce cas, le précurseur Pr peut être mis en solution dans un solvant organique, polaire ou non polaire, par exemple le pentane ou l'éther éthylique. L'imprégnation peut être réalisée par mise en contact du support à base d'oxyde d'aluminium avec la solution du précurseur Pr préparée précédemment. L'imprégnation peut être réalisée à une température allant de -80 à 200°C, sous une atmosphère inerte, par exemple une atmosphère d'azote, d'argon ou d'hélium, et de préférence sous agitation. On obtient ainsi une suspension d'un composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé sur le support. On peut éliminer l'excès de précurseur Pr qui ne s'est pas greffé sur le support, par lavage à l'aide d'un solvant organique, identique ou différent de celui utilisé lors de l'imprégnation.

L'étape de dispersion et de greffage peut également être réalisée par mélange à sec, notamment par mélange mécanique à sec, en l'absence de liquide ou de solvant liquide. Dans ce cas, le précurseur Pr qui est présent sous forme d'un solide, est mélangé avec le support à base d'oxyde d'aluminium, en l'absence de liquide ou de solvant liquide, en particulier sous agitation mécanique et sous une atmosphère inerte, par exemple une atmosphère d'azote, d'argon ou d'hélium, de façon à former un mélange de deux solides. Pendant ou après le mélange à sec, on peut réaliser un traitement thermique et/ou un traitement sous une pression inférieure à la pression

atmosphérique, de façon à faire migrer et réagir le précurseur Pr avec le support. Le précurseur qui n'a pas été greffé sur le support, peut être éliminé par sublimation inverse ou par lavage à l'aide d'un solvant organique.

La préparation du composé selon l'invention peut comprendre une seconde
5 étape dite d'hydrogénolyse. Il s'agit d'une réaction d'hydrogénolyse du composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé sur le support, tel que préparé à l'étape précédente. La réaction est généralement réalisée de façon à former un hydruide de tungstène greffé sur le support. Par hydrogénolyse, on entend généralement une réaction de scission d'une molécule avec fixation d'hydrogène sur les deux portions scindées. En
10 l'occurrence, la réaction de scission se produit notamment entre l'atome de tungstène greffé sur le support et l'atome de carbone du précurseur Pr fixé ou complexé avec ledit atome de tungstène. L'hydrogénolyse peut être réalisée à l'aide d'hydrogène ou d'un agent réducteur, capable notamment de transformer le composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé en hydruide de tungstène greffé. L'hydrogénolyse peut
15 être réalisée en mettant en contact le composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé avec de l'hydrogène ou l'agent réducteur. Elle peut être réalisée sous une atmosphère d'hydrogène ou une atmosphère inerte lorsqu'on utilise un agent réducteur, sous une pression absolue allant de 10^{-2} à 10 MPa, à une température allant de 20 à 500°C, pendant une durée allant de 0,1 à 48 heures.

20 La présente invention concerne par ailleurs l'utilisation du composé selon l'invention dans un procédé mettant en œuvre des réactions de scission et de recombinaison d'hydrocarbure(s). Elle concerne plus particulièrement l'utilisation du composé selon l'invention dans un procédé de fabrication d'hydrocarbure(s) ayant un squelette carboné modifié par réaction d'au moins un hydrocarbure aliphatique avec lui-même, ou avec au moins un autre hydrocarbure aliphatique, ou encore avec au moins un
25 hydrocarbure aromatique ou cyclanique substitué par au moins un radical alkyle. Dans ce procédé, on peut utiliser un hydrocarbure aliphatique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques linéaires, notamment de C_2 à C_{30} , de préférence de C_2 à C_{20} , et les hydrocarbures aliphatiques branchés, notamment de C_4 à C_{30} , de préférence de C_4 à C_{20} ,
30 ou un hydrocarbure aromatique substitué par au moins un radical alkyle choisi parmi les hydrocarbures aromatiques substitués de C_7 à C_{30} , de préférence de C_7 à C_{20} , avec au

moins un radical alkyle linéaire ou branché, notamment de C₁ à C₂₄, de préférence de C₁ à C₁₄, ou un hydrocarbure cyclanique substitué par au moins un radical alkyle choisi parmi les hydrocarbures cyclaniques substitués de C₄ à C₃₀, de préférence de C₄ à C₂₀, avec au moins un radical alkyle linéaire ou branché, notamment de C₁ à C₂₇, de préférence de C₁ à C₁₇. Un tel procédé est en particulier décrit dans la demande de brevet internationale WO 98/02244. Le procédé peut être réalisé à une température allant de 20 à 600°C, de préférence de 50 à 500°C, sous une pression absolue allant de 0,1 à 100 MPa, de préférence de 0,1 à 50 MPa. Il peut être réalisé de préférence en présence d'hydrogène ou d'un agent formant « in situ » de l'hydrogène, par exemple sous une pression partielle en hydrogène allant de 0,01 à 50 MPa, de préférence de 0,1 à 20 MPa. Le composé selon l'invention agit notamment en tant que catalyseur, notamment en tant que catalyseur de réaction de métathèse d'hydrocarbure(s). Il peut être réactivé ou régénéré par mise en contact avec de l'hydrogène ou tout agent formant « in situ » de l'hydrogène, pendant ou séparément du procédé de fabrication d'hydrocarbure(s).

Le composé selon l'invention peut être notamment utilisé en tant que catalyseur de réaction de métathèse d'hydrocarbure(s) et en particulier d'alcane(s). D'une façon particulièrement remarquable, il présente une activité catalytique extrêmement élevée dans les réactions de métathèse et/ou d'homologation (ou disproportionation) d'hydrocarbure(s), et une très haute sélectivité dans la formation d'hydrocarbures normaux (c'est-à-dire à chaîne linéaire) en comparaison avec la formation d'hydrocarbures à chaîne ramifiée, notamment d'hydrocarbures sous forme « iso ». Le composé selon l'invention présente en particulier une activité catalytique particulièrement élevée dans les réactions de métathèse et/ou d'homologation (ou disproportionation) d'alcane(s) et simultanément une haute sélectivité en n-alcane en comparaison avec les iso-alcane formés.

On peut aussi utiliser le composé selon l'invention, notamment comme catalyseur, dans un procédé de fabrication d'hydrocarbure(s) par réaction du méthane avec au moins un autre hydrocarbure aliphatique, ou avec au moins un hydrocarbure aromatique ou cyclanique substitué par au moins un radical alkyle. Un tel procédé est décrit dans la demande de brevet internationale WO 01/04077. Le procédé comprend

notamment une mise en contact du méthane avec au moins l'un des hydrocarbures cités précédemment, en présence du composé métallique supporté selon l'invention. Les réactions résultant de ces mises en contact sont généralement des réactions de métathèse d'hydrocarbures comprenant des réactions de scission et de recombinaison d'hydrocarbures et simultanément des réactions d'incorporation du méthane dans ces hydrocarbures. Ces réactions sont généralement connues sous le terme de réaction de « méthane-olyse ». Dans ce procédé, on peut utiliser le méthane avec au moins un autre hydrocarbure aliphatique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques linéaires, notamment de C₂ à C₃₀, de préférence de C₃ à C₂₀, et les hydrocarbures aliphatiques branchés, notamment de C₄ à C₃₀, de préférence de C₄ à C₂₀, ou un hydrocarbure aromatique substitué par au moins un radical alkyle choisi parmi les hydrocarbures aromatiques substitués de C₇ à C₃₀, de préférence de C₇ à C₂₀, avec au moins un radical alkyle linéaire ou branché, notamment de C₁ à C₂₄, de préférence de C₁ à C₁₄, ou un hydrocarbure cyclanique substitué par au moins un radical alkyle choisi parmi les hydrocarbures cyclaniques substitués de C₄ à C₃₀, de préférence de C₄ à C₂₀, avec au moins un radical alkyle linéaire ou branché, notamment de C₁ à C₂₇, de préférence de C₁ à C₁₇. Dans ce procédé, on peut aussi utiliser un mélange de méthane avec un ou plusieurs autres hydrocarbures aliphatiques et/ou cyclaniques, tels que le gaz naturel, les gaz de pétrole liquéfiés ou GPL (en anglais : « liquefied petroleum gas » ou LPG), le gaz humide ou le gaz naturel humide (en anglais : « wet gas » ou « wet natural gas », c'est-à-dire un mélange du méthane avec des alcanes de C₂ à C₅ ou de C₃ et/ou C₄), les liquides de gaz naturel ou LGN (en anglais : « natural-gas liquids » ou NGL), ou des coupes d'hydrocarbures légers de C₁ à C₆, ou de C₁ à C₅, ou de C₁ à C₄, ou de C₁ à C₃, ou de C₁ à C₂. Le procédé peut être réalisé à une température allant de 20 à 600°C, de préférence de 50 à 500°C, notamment sous une pression partielle en méthane allant de 0,1 à 100 MPa, de préférence de 0,1 à 50 MPa, et éventuellement en présence d'hydrogène ou d'un agent formant « in situ » de l'hydrogène, par exemple sous une pression partielle en hydrogène allant de 0,01 à 50 MPa, de préférence de 0,1 à 20 MPa.

On peut aussi utiliser le composé selon l'invention, notamment comme catalyseur, dans un procédé de fabrication d'alcane(s), notamment d'éthane, par réaction du méthane avec lui-même. Il s'agit plus précisément d'un procédé comprenant

la mise en contact du méthane avec le composé selon l'invention. Ce procédé est généralement connu sous le terme de conversion du méthane en éthane. Dans ce cas, le procédé de conversion du méthane est notamment un procédé de conversion non-oxydante, réalisé en particulier par couplage catalytique du méthane permettant de
5 convertir le méthane essentiellement en éthane, avec notamment une sélectivité en éthane extrêmement élevée. Le procédé peut être réalisé à une température allant de 20 à 800°C, de préférence de 50 à 600°C, sous une pression absolue allant de 0,01 à 100 MPa, de préférence de 0,1 à 50 MPa.

On peut aussi utiliser le composé selon l'invention dans un procédé de
10 fabrication d'hydrocarbure(s) par réaction de métathèse croisée entre au moins un hydrocarbure initial et ledit composé. Un tel procédé est en particulier décrit dans la demande de brevet internationale WO 00/27781. La réaction de métathèse croisée est celle notamment obtenue par scission du radical ou ligand hydrocarboné lié ou complexé à l'hydrure de tungstène du composé selon l'invention et par recombinaison
15 dudit radical ou ligand avec au moins un autre radical provenant d'une scission de l'hydrocarbure initial. Dans ce procédé, on peut utiliser un hydrocarbure initial choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, linéaires ou branchés, notamment de C₂ à C₃₀, de préférence de C₂ à C₂₀, et les hydrocarbures cyclaniques substitués par au moins un radical alkyle, notamment de C₄ à C₃₀, de préférence de C₄ à C₂₀, le radical alkyle étant
20 linéaire ou branché, notamment de C₁ à C₂₇, de préférence de C₁ à C₁₇. Le composé selon l'invention comprend notamment au moins un radical hydrocarboné R ou un ligand hydrocarboné lié à l'hydrure de tungstène. Le procédé peut être réalisé à une température allant de 20 à 500°C, de préférence de 50 à 400°C, sous une pression absolue allant de 0,01 à 50 MPa, de préférence de 0,1 à 20 MPa.

25 On peut aussi utiliser le composé selon l'invention, notamment comme catalyseur, dans un procédé de fabrication d'hydrocarbure(s) ou d'oligomère(s) ou de polymère(s) hydrocarboné(s) à squelette carboné modifié par réaction d'un polymère hydrocarboné initial avec de l'hydrogène. Un tel procédé est en particulier décrit dans la demande de brevet européen EP 0 840 771. Le polymère hydrocarboné initial peut être
30 un (co-)polymère d'un ou plusieurs monomères oléfiniques ou vinyliques, en particulier une polyoléfine telle qu'un polyéthylène, un polypropylène, un polybutène-1, un

polyisobutène, un copolymère de l'éthylène avec au moins une alpha-oléfine de C₃ à C₈, un copolymère du propylène avec au moins une alpha-oléfine de C₄ à C₈, un copolymère de l'isobutène avec le butène-1, ou un polyvinyle aromatique tel qu'un polystyrène ou un polyalpha-méthylstyrène. Le polymère hydrocarboné peut avoir une
5 masse moléculaire moyenne en poids, Mw, allant de 10³ à 10⁷, de préférence de 10⁴ à 10⁶. Le procédé peut être réalisé en mettant en contact le polymère initial avec le composé métallique supporté selon l'invention, en présence d'hydrogène et éventuellement d'un milieu solvant notamment susceptible de solubiliser le polymère initial, ou dans des conditions de température permettant de mettre en œuvre le
10 polymère initial à l'état fondu pendant la mise en contact. Le procédé peut être réalisé à une température allant de 20 à 400°C, de préférence de 50 à 300°C, sous une pression partielle d'hydrogène allant de 0,001 à 20 MPa, de préférence de 0,01 à 10 MPa, pendant une durée allant notamment de 5 minutes à 100 heures, de préférence de 10 minutes à 50 heures. Le procédé peut en particulier être réalisé sous un champ de force
15 centrifuge croissant, par exemple de 5 à 1000 fois supérieur à la force de gravitation terrestre, notamment dans un réacteur à disque tournant. Dans ce cas, la durée du procédé peut être de 1 seconde à 5 minutes, de préférence de 2 secondes à 2 minutes.

L'utilisation du composé selon l'invention dans l'un des procédés décrits précédemment est particulièrement avantageuse, puisqu'on observe généralement un
20 accroissement considérable de l'activité catalytique de ce composé dans les réactions de scission et de recombinaison de liaisons carbone-carbone, carbone-hydrogène et éventuellement tungstène-carbone, en particulier dans les réactions de métathèse d'hydrocarbure(s), notamment d'alcane(s). En outre, le composé selon l'invention présente dans les réactions de métathèse d'alcane(s) une sélectivité extrêmement élevée
25 en n-alcane, en comparaison avec les iso-alcane formés.

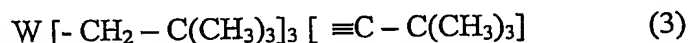
Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Exemple 1 : préparation d'un hydrure de tungstène greffé sur une alumine.

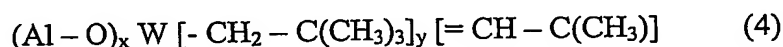
30 Dans une étape préalable, 530 mg d'une alumine- α ayant une taille moyenne de 40 μ m et une surface spécifique (B.E.T.) de 200 m²/g, contenant 90 % en poids

d'alumine et 9 % en poids d'eau, et vendue par Johnson Matthey (Grand-Bretagne), sont soumis à un traitement de calcination sous un courant d'air sec à 500°C pendant 15 heures, puis à un traitement de déshydroxylation sous une pression absolue de 10^{-2} Pa, à 500°C pendant 15 heures, de sorte que l'alumine ainsi calcinée et déshydroxylée
 5 présente en spectroscopie infra-rouge trois bandes d'absorption respectivement à 3774, 3727 et 3683 cm^{-1} , caractéristiques notamment de liaison (AlO – H) résiduelle.

Dans une première étape, on introduit dans un réacteur en verre, sous atmosphère d'argon et à 25°C, les 530 mg de l'alumine préparée précédemment, puis une solution de 6 ml de n-pentane contenant 300 mg de tris(néopentyl)néopentylidyne
 10 de tungstène, utilisé comme précurseur Pr et répondant à la formule générale :



Le mélange ainsi obtenu est maintenu à 25°C pendant 3 heures. Au bout de ce temps, on obtient un composé organo-métallique de tungstène greffé sur l'alumine, l'excès de précurseur Pr qui n'a pas réagi, étant éliminé par lavage avec du n-pentane à
 15 25°C. Le composé organo-métallique de tungstène ainsi greffé est séché sous vide. Il contient 1,5 % en poids de tungstène et répond à la formule générale :



avec $x = 1$ et $y = 2$.

Dans une seconde étape, on isole 40 mg du composé organo-métallique de tungstène greffé obtenu précédemment qui sont soumis dans un réacteur en verre à un
 20 traitement d'hydrogénolyse par mise en contact avec de l'hydrogène, sous une pression absolue d'hydrogène de 73 kPa, à 150°C, pendant 15 heures. Au bout de ce temps, on refroidit le réacteur à 25°C, on obtient et on isole sous argon un composé (W/Al-1) selon l'invention qui comprend notamment un hydrure de tungstène greffé sur
 25 l'alumine. Le composé (W/Al-1) contient 1,5 % en poids de tungstène et présente en spectroscopie infra-rouge deux bandes d'absorption respectivement à 1903 et 1804 cm^{-1} , caractéristiques de la liaison (W – H) notamment greffée sur l'alumine.

Exemple 2 : préparation d'un hydrure de tungstène greffé sur une alumine.

Les étapes préalables de calcination et de déshydroxylation de l'alumine- α sont exactement identiques à celles de l'Exemple 1.

5 Dans une première étape, on isole 53 mg de l'alumine préparée précédemment et on les introduit dans un réacteur en verre à 25°C sous une atmosphère d'argon. Puis, on introduit dans le réacteur le précurseur Pr de formule générale (3) tel qu'utilisé à l'Exemple 1. On chauffe alors le réacteur à 70°C pendant 2 heures, de façon à sublimer le précurseur Pr sur l'alumine et à former un composé organométallique de tungstène greffé sur l'alumine. Au bout de ce temps, on élimine l'excès de précurseur Pr
10 n'ayant pas réagi, par sublimation inverse à 70°C. Ensuite, on refroidit le réacteur à 25°C et on isole sous argon un composé organométallique de tungstène ainsi greffé qui contient 3,7 % en poids de tungstène et qui répond à la formule générale (4) précédente.

La seconde étape est réalisée exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait qu'on utilise le composé organométallique de tungstène greffé sur l'alumine préparé
15 à l'étape précédente. On obtient ainsi un composé (W/Al-2) selon l'invention comprenant un hydrure de tungstène greffé sur l'alumine et contenant 3,7 % en poids de tungstène. Il présente en spectroscopie infra-rouge deux bandes d'absorption respectivement à 1903 et 1804 cm^{-1} , caractéristiques de la liaison (W – H) notamment greffée sur l'alumine.
20

Le composé (W/Al-2) est soumis à un test sélectif de deutériation montrant qu'il comprend un hydrure de tungstène et un hydrure d'aluminium, tous les deux greffés sur l'alumine. Un échantillon du composé (W/Al-2) est placé dans un réacteur en verre, puis est mis en contact dans ce réacteur avec une atmosphère de deutérium
25 sous une pression absolue de 66,7 kPa, à une température de 60°C, pendant 15 minutes. Au bout de ce temps, on refroidit le réacteur à 25°C et on isole sous argon le composé solide ainsi deutéré qui présente en spectroscopie infra-rouge une bande d'absorption à 1914 cm^{-1} , caractéristique de la liaison (Al – H) inchangée par la réaction de deutériation réalisée dans ces conditions. On observe par ailleurs que les bandes
30 d'absorption à 1903 et 1804 cm^{-1} caractéristiques de la liaison (W – H) greffée sur l'alumine disparaissent au profit des bandes d'absorption respectivement à 1293 et 1393

cm^{-1} , caractéristiques de la liaison (W – D) greffée sur l'alumine et formée par la réaction de deutériation des liaisons (W – H).

Exemple 3 : préparation d'un hydrure de tungstène greffé sur une

5 **alumine.**

Les étapes préalables de calcination et de déshydroxylation de l'alumine- α sont exactement identiques à celles de l'Exemple 1.

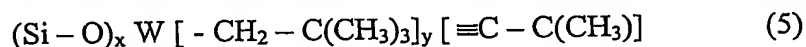
Dans une première étape, on isole 2 g de l'alumine préparée précédemment et on les introduit sous atmosphère d'argon dans un réacteur en verre à 25°C muni d'un
10 barreau magnétique d'agitation. Puis dans le réacteur, on introduit 305 mg du précurseur Pr de formule générale (3) tel qu'utilisé à l'Exemple 1. On chauffe le réacteur à 66°C et on agite le mélange ainsi réalisé à sec pendant 4 heures. Au bout de ce temps on refroidit le réacteur à 25°C, puis on lave le mélange de solide avec du n-pentane à 25°C. Le composé solide ainsi lavé est séché sous vide, puis est isolé sous
15 argon de façon à obtenir un composé organométallique de tungstène greffé sur l'alumine contenant 3,9 % en poids de tungstène et qui répond à la formule générale (4) précédente.

On réalise la seconde étape exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait qu'on utilise le composé organométallique de tungstène greffé sur l'alumine préparé
20 précédemment. On obtient ainsi un composé (W/Al-3) selon l'invention comprenant un hydrure de tungstène greffé sur l'alumine et contenant 3,9 % en poids de tungstène. Il présente en spectroscopie infra-rouge deux bandes d'absorption respectivement à 1903 et 1804 cm^{-1} , caractéristiques de la liaison (W – H) greffée sur l'alumine. Par ailleurs, il présente en résonance magnétique nucléaire (^1H -RMN solide) sous 500 MHz une valeur
25 du déplacement chimique de l'hydrure de tungstène ($\delta_{\text{W-H}}$) égale à 10,6 ppm (parties par million).

Exemple 4 (comparatif) : préparation d'un hydrure de tungstène greffé sur une silice.

Dans une étape préalable, 44 mg d'une silice vendue sous la référence commerciale « Aerosil 200 »® par Degussa (Allemagne), ayant une surface spécifique B.E.T. de 200 m²/g, sont soumis à un traitement de déshydroxylation sous une pression absolue de 10⁻² Pa, à 700°C, pendant 15 heures, de sorte que la silice ainsi déshydroxylée présente en spectroscopie infra-rouge une bande d'absorption à 3747 cm⁻¹, caractéristique notamment de la liaison (SiO – H) résiduelle.

Dans une première étape, on isole 44 mg de la silice préparée précédemment qui sont introduits dans un réacteur en verre à 25°C sous une atmosphère d'argon. Puis, on introduit dans le réacteur le précurseur Pr de formule générale (3), tel qu'utilisé à l'Exemple 1. On chauffe alors le réacteur à 70°C pendant 2 heures, de façon à sublimer le précurseur Pr sur la silice et à former un composé organométallique de tungstène greffé sur la silice. Au bout de ce temps, on élimine l'excès de précurseur Pr n'ayant pas réagi, par sublimation inverse à 70°C. Ensuite, on refroidit le réacteur à 25°C et on isole sous argon le composé organométallique de tungstène ainsi greffé sur la silice qui contient 5,5 % en poids de tungstène et qui répond à la formule générale :

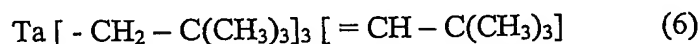


avec $x = 1$ et $y = 2$.

Dans une seconde étape, le composé organométallique de tungstène greffé sur la silice préparé à l'étape précédente est soumis à un traitement d'hydrogénolyse par mise en contact avec de l'hydrogène sous une pression de 73 kPa, à 150°C, pendant 15 heures. Au bout de ce temps, on obtient et on isole sous argon un composé (W/Si-1) à titre comparatif, comprenant un hydrure de tungstène greffé sur la silice et contenant 5,5 % en poids de tungstène. Il présente en spectroscopie infra-rouge une bande d'absorption à 1940 cm⁻¹, caractéristique de la liaison (W – H) notamment greffée sur la silice.

Exemple 5 (comparatif) : préparation d'un hydrure de tantale greffé sur une alumine.

On opère exactement comme à l'Exemple 2, excepté le fait que dans la première étape on isole 50 mg de l'alumine préparée au cours des étapes préalables et qu'on introduit dans le réacteur, à la place du précurseur Pr, le tris(néopentyl)néopentylidène de tantale, en tant que précurseur Pr', répondant à la formule générale :



On obtient ainsi un composé organométallique de tantale greffé sur l'alumine, contenant 5,6 % en poids de tantale.

La seconde étape est réalisée exactement comme à l'Exemple 2, excepté le fait qu'on utilise le composé organométallique de tantale greffé sur l'alumine préparé précédemment. On obtient ainsi un composé (Ta/Al-1) à titre comparatif, comprenant un hydrure de tantale greffé sur l'alumine et contenant 5,6 % en poids de tantale. Il présente en spectroscopie infra-rouge une bande d'absorption à 1830 cm^{-1} , caractéristique de la liaison (Ta - H) greffée sur l'alumine, à côté d'une autre bande à 1914 cm^{-1} , caractéristique notamment de la liaison (Al - H).

Exemple 6 (comparatif) : préparation d'un hydrure de tantale greffé sur une silice.

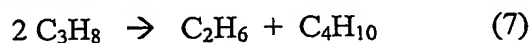
On opère exactement comme à l'Exemple 4, excepté le fait que dans la première étape on isole 50 mg de la silice préparée au cours de l'étape préalable et qu'on introduit dans le réacteur, à la place du précurseur Pr, le tris(néopentyl)néopentylidène de tantale en tant que précurseur Pr', répondant à la formule générale (6). On obtient ainsi un composé organométallique de tantale greffé sur la silice qui contient 5,5 % en poids de tantale.

La seconde étape est réalisée exactement comme à l'Exemple 4, excepté le fait qu'on utilise le composé organométallique de tantale greffé sur la silice préparé précédemment. On obtient ainsi un composé (Ta/Si-1) à titre comparatif, comprenant un hydrure de tantale greffé sur la silice et contenant 5,5 % en poids de tantale. Il présente

en spectroscopie infra-rouge une bande d'absorption à 1830 cm^{-1} , caractéristique de la liaison (Ta – H) greffée sur la silice.

Exemple 7 : métathèse du propane.

5 Les composés métalliques supportés (W/Al-3), (W/Si-1), (Ta/Al-1) et (Ta/Si-1) préparés respectivement dans les Exemples 3, 4, 5 et 6 sont successivement utilisés dans une réaction de métathèse du propane qui peut être représentée par l'équation suivante :



10 Chaque réaction de métathèse du propane est réalisée dans les conditions suivantes. Le composé métallique supporté est préparé « in situ » dans un réacteur en verre comme décrit ci-dessus. Le réacteur est ensuite mis sous vide, puis est rempli de propane jusqu'à une pression de 76 kPa, et est chauffé à 150°C . On observe alors la formation d'un mélange essentiellement d'éthane et de n- et iso-butanes, et également
15 en plus faible quantité de méthane, de n- et iso-pentanes, et même d'homologues en C_6 en quantité très faible.

Pour chacun des essais réalisés avec les composés métalliques supportés, on mesure et on calcule le nombre cumulé (NC) de moles de propane transformées au cours du temps par mole de tungstène ou de tantale du composé métallique supporté, et
20 ceci au bout de 120 heures de réaction.

Par ailleurs pour chacun de ces essais, on mesure et on calcule le rapport de la sélectivité (SnC_4) de la réaction en n-butane formé à la sélectivité (SiC_4) de la réaction en iso-butane formé au bout de 120 heures. Les sélectivités (SnC_4) et (SiC_4) sont calculées respectivement selon les équations suivantes :

25 (8) $\text{SnC}_4 = (\text{nombre de moles de n-butane formé}) / (\text{nombre total de moles d'alcanes formés})$ et

(9) $\text{SiC}_4 = (\text{nombre de moles d'iso-butane formé}) / (\text{nombre total de moles d'alcanes formés})$

Le Tableau 1 rassemble les résultats des mesures et calculs cités ci-dessus
30 pour chacun des essais réalisés en métathèse du propane.

Tableau 1

Essais	Composé métallique supporté	NC	SnC ₄ /SiC ₄
1	W/Al-3	180	10
2 (comparatif)	W/Si-1	10	12
3 (comparatif)	Ta/Al-1	39	7
3 (comparatif)	Ta/Si-1	60	2,7

L'analyse des résultats du Tableau 1 montre que le composé métallique supporté selon l'invention (W/Al-3) présente une activité catalytique dans la réaction de métathèse du propane extrêmement élevée et très supérieure aux activités catalytiques des autres composés, avec un rapport de sélectivité entre n-butane et iso-butane formés qui correspond à un niveau élevé.

Exemple 8 : « méthane-olyse » du propane.

A travers un réacteur d'une capacité de 5 ml, chauffé à 250°C et contenant 300 mg du composé métallique supporté selon l'invention (W/Al-3) préparé à l'Exemple 3, on fait passer en continu selon un débit de 1,5 ml/min un mélange comprenant 800 moles de propane pour 10⁶ moles de méthane sous une pression partielle en méthane de 5 MPa.

La réaction de « méthane-olyse » du propane peut s'écrire selon l'équation suivante :



On observe bien une formation d'éthane au cours du temps.

REVENDICATIONS

1. Composé métallique supporté comprenant un support à base d'oxyde d'aluminium sur lequel est greffé un hydrure de tungstène.
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support est choisi
5 parmi les supports homogènes en composition à base d'oxyde d'aluminium et parmi les supports hétérogènes à base d'oxyde d'aluminium comprenant de l'oxyde d'aluminium essentiellement en surface desdits supports.
3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le support a une surface
10 spécifique (B.E.T.) choisie dans une gamme allant de 0,1 à 1000 m²/g, de préférence de 0,5 à 800 m²/g.
4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le
15 support comprend de l'oxyde d'aluminium, des oxydes mixtes d'aluminium ou des oxydes d'aluminium modifiés, notamment modifiés par un ou plusieurs éléments des Groupes 15 à 17 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments.
5. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le support comprend de
20 l'oxyde d'aluminium choisi parmi les alumines poreuses, les alumines non-poreuses et les alumines mésoporeuses.
6. Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'alumine poreuse est choisie
25 parmi l'alumine- γ , l'alumine- η , l'alumine- δ , l'alumine- θ , l'alumine- κ , l'alumine- ρ et l'alumine- χ , de préférence parmi l'alumine- γ et l'alumine- η .

7. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'alumine poreuse a une surface spécifique (B.E.T.) dans une gamme allant de 100 à 1000 m²/g, de préférence de 300 à 1000 m²/g, notamment de 300 à 800 m²/g.

5 8. Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'alumine non-poreuse est l'alumine- α .

9. Composé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'alumine non-poreuse a une surface spécifique (B.E.T.) dans une gamme allant de 0,1 à 300 m²/g, de préférence
10 de 0,5 à 300 m²/g, notamment de 0,5 à 250 m²/g.

10. Composé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'alumine poreuse comprend un mélange d'une ou plusieurs formes cristallines des alumines poreuses avec l'alumine- α notamment en une proportion pondérale allant de 20 à 80 %.

15

11. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les oxydes mixtes d'aluminium sont choisis parmi des oxydes d'aluminium combinés avec au moins un autre oxyde en une proportion pondérale de préférence de 2 à moins de 80 %, notamment de 2 à moins de 50 %, en particulier de 2 à moins de 40 %.

20

12. Composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le ou les autres oxydes sont des oxydes des éléments, M, choisis parmi les métaux des Groupes 1 à 13 et les éléments du Groupe 14, à l'exception du carbone, du Tableau de la Classification Périodique des Eléments.

25

13. Composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le ou les autres oxydes sont choisis parmi les oxydes des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition et des éléments des Groupes 13 et 14, à l'exception du carbone, du Tableau de la Classification Périodique des Eléments.

30

14. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les oxydes d'aluminium modifiés comprennent un ou plusieurs des éléments des Groupes 16 ou 17 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, et de préférence sont choisis parmi les super-acides d'alumine et les oxydes d'aluminium sulfatés, sulfurés, fluorés et chlorés.
15. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules ayant une taille moyenne allant de 10 nm à 5 mm, de préférence de 20 nm à 4 mm.
16. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le degré d'oxydation du tungstène a une valeur choisie dans une gamme allant de 2 à 6, de préférence de 4 à 6.
17. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'atome de tungstène est lié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène et éventuellement à un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, R.
18. Composé selon la revendication 17, caractérisé en ce que les radicaux hydrocarbonés R sont des radicaux hydrocarbonés, identiques ou différents, saturés ou insaturés, comprenant notamment de 1 à 20, en particulier de 1 à 10 atomes de carbone et comprenant éventuellement du silicium.
19. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'atome de tungstène est complexé par un ou plusieurs ligands hydrocarbonés, en particulier des ligands aromatiques ou des ligands carbonyle.
20. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il présente en spectroscopie infra-rouge l'une au moins des deux bandes d'absorption à 1903 et 1804 cm^{-1} .

21. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il présente en résonance magnétique nucléaire du proton (^1H -RMN solide) sous 500 MHz une valeur du déplacement chimique de l'hydruure de tungstène ($\delta_{\text{W-H}}$) égale à 10,6 ppm.
- 5 22. Procédé de préparation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend (1) une étape de dispersion et de greffage d'un précurseur organométallique de tungstène, Pr, sur un support à base d'oxyde d'aluminium, précurseur dans lequel le tungstène est notamment lié ou complexé à
- 10 au moins un ligand hydrocarboné, de façon à former un composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé sur ledit support, puis (2) une étape d'hydrogénolyse du composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé, résultant de l'étape précédente, de façon à former un hydruure de tungstène greffé sur ledit support.
- 15 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le support à base d'oxyde d'aluminium est soumis à une étape préalable de calcination et/ou de déshydroxylation.
- 20 24. Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que l'étape de dispersion et de greffage est réalisée par sublimation, par imprégnation à l'aide d'un solvant, ou par mélange à sec.
- 25 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que l'étape d'hydrogénolyse est réalisée en mettant en contact le composé ou complexe hydrocarboné de tungstène greffé avec de l'hydrogène ou un agent réducteur.
- 30 26. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans un procédé mettant en œuvre des réactions de scission et de recombinaison d'hydrocarbure(s).

27. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comme catalyseur de réaction de métathèse d'hydrocarbure(s), notamment d'alcane(s).
28. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans un
5 procédé de fabrication d'hydrocarbure(s) ayant un squelette carboné modifié par réaction d'au moins un hydrocarbure aliphatique avec lui-même, ou avec au moins un autre hydrocarbure aliphatique, ou avec au moins un hydrocarbure aromatique ou cyclanique substitué par au moins un radical alkyle.
- 10 29. Utilisation selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aliphatique est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques linéaires, notamment de C_2 à C_{30} , et les hydrocarbures aliphatiques branchés, notamment de C_4 à C_{30} , l'hydrocarbure aromatique substitué par au moins un radical alkyle est choisi parmi
15 les hydrocarbures aromatiques substitués de C_7 à C_{30} avec au moins un radical alkyle linéaire ou branché, notamment de C_1 à C_{24} , et l'hydrocarbure cyclanique substitué par au moins un radical alkyle est choisi parmi les hydrocarbures cyclaniques substitués de C_4 à C_{30} avec au moins un radical alkyle linéaire ou branché, notamment de C_1 à C_{27} .
- 20 30. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans un procédé de fabrication d'hydrocarbure(s) par réaction du méthane avec au moins un autre hydrocarbure aliphatique, ou avec au moins un hydrocarbure aromatique ou cyclanique substitué par au moins un radical alkyle.
- 25 31. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans un procédé de fabrication d'alcane(s), notamment d'éthane, par réaction du méthane avec lui-même.
32. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans un
30 procédé de fabrication d'hydrocarbure(s) par réaction de métathèse croisée entre au moins un hydrocarbure initial et ledit composé.

33. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans un procédé de fabrication d'hydrocarbure(s) ou d'oligomère(s) ou de polymère(s) hydrocarboné(s) à squelette carboné modifié par réaction d'un polymère hydrocarboné initial avec de l'hydrogène.